

TERMODINAMICA

CONTENIDO

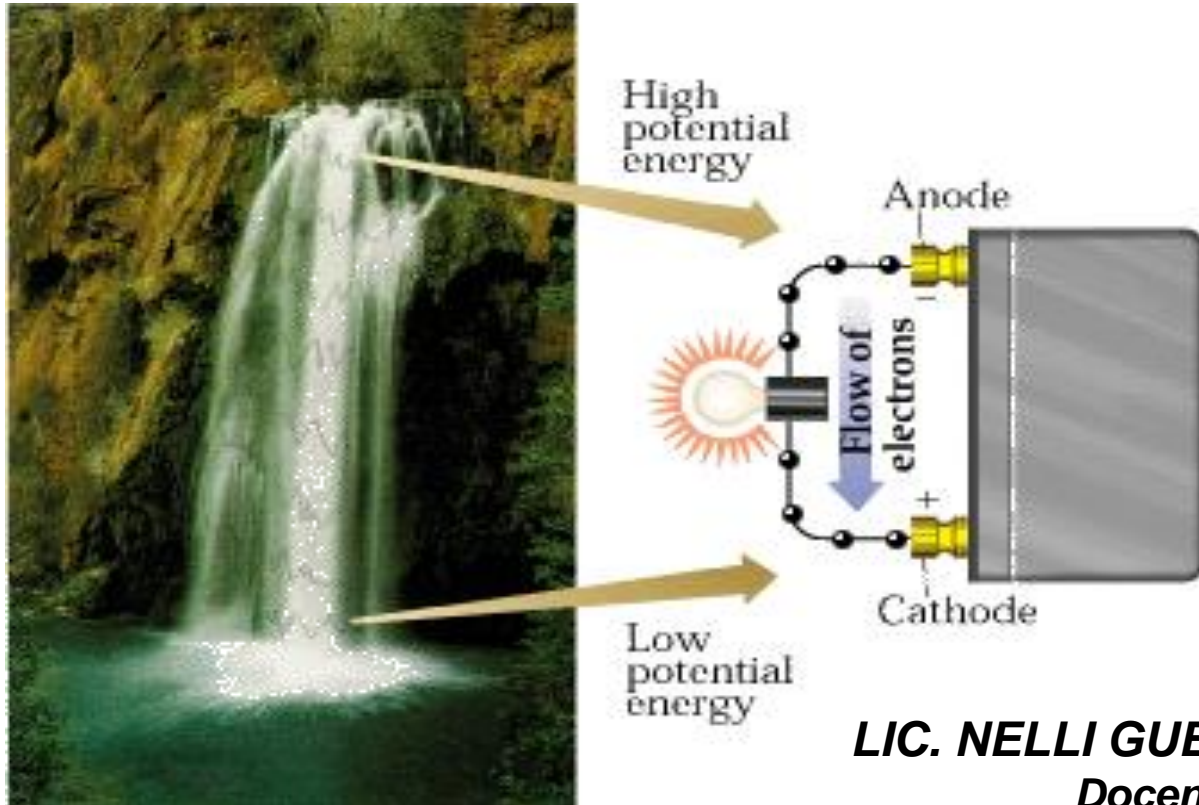
- Conceptos básicos. Sistemas, variables y procesos.
- Energía, calor y trabajo. 1^{er} Principio de la Termodinámica.
- Entalpía.
- Capacidad calorífica.
- Termoquímica
- Calor de reacción. Ley de Hess.
- Entalpías estándar de formación.
- Entalpías de enlace.
- Variación de la entalpía de reacción con la temperatura.
- Segunda ley de la termodinamica – entropia
- Tercera ley de la termodinamica – energia libre

Fundamentos de
Termodinámica



TERMODINAMICA

El objeto de la Termodinámica es el estudio de la energía y sus transformaciones, entendida como la capacidad de un sistema para realizar un trabajo o para suministrar calor



Termo =Calor

Dinámica =
Movimiento

LIC. NELLI GUERRERO GÁRATE
Docente titular

TERMODINAMICA

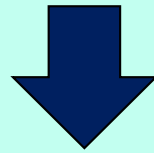
Mediante la termodinámica se puede calcular:

1. La cte de equilibrio en una reacción sin realizar, y conocer la variación de ella con respecto a la temperatura.
2. Se le estudia para comprender los fenómenos y aplicar sus leyes en los diferentes campos de la industria.
3. Para optimizar y fijar las condiciones con las cuales debe realizarse un proceso.

Locomotora de vapor



La descripción del *estado* de un sistema se realiza mediante los valores de determinadas propiedades macroscópicas llamadas *variables termodinámicas o variables de estado*:



P , V , T , y las 5 funciones de estado termodinámico: E , H , A , S y G

LAS FUNCIONES DE ESTADO se usan para especificar el estado de un SISTEMA (estado inicial o final).
Cada función de estado es independiente de cómo se alcanza el nuevo estado

EJEMPLO DE FUNCIONES DE ESTADO

Una muestra de agua a 293,15 K y a la presión de una atmósfera está en un estado especificado.

$$d = 0,99820 \text{ g/mL.}$$

Esta densidad es una función única del estado.

No importa *cómo* se haya establecido el sistema.



- 1) Al asignar valores a unas cuantas, los valores de todas las demás quedan automáticamente fijados.
- 2) Cuando cambia el estado de un sistema, los cambios de dichas funciones sólo dependen de los estados inicial y final del sistema, no de cómo se produjo el cambio.

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$$

Ecuaciones de estado: Relacionan funciones de estado
(ej: $PV = nRT$)

Estequiometría

¿Cuánto se produce?
¿Cuánto reacciona?

Termoquímica

¿Desprende o absorbe calor?
¿Cuánto calor?

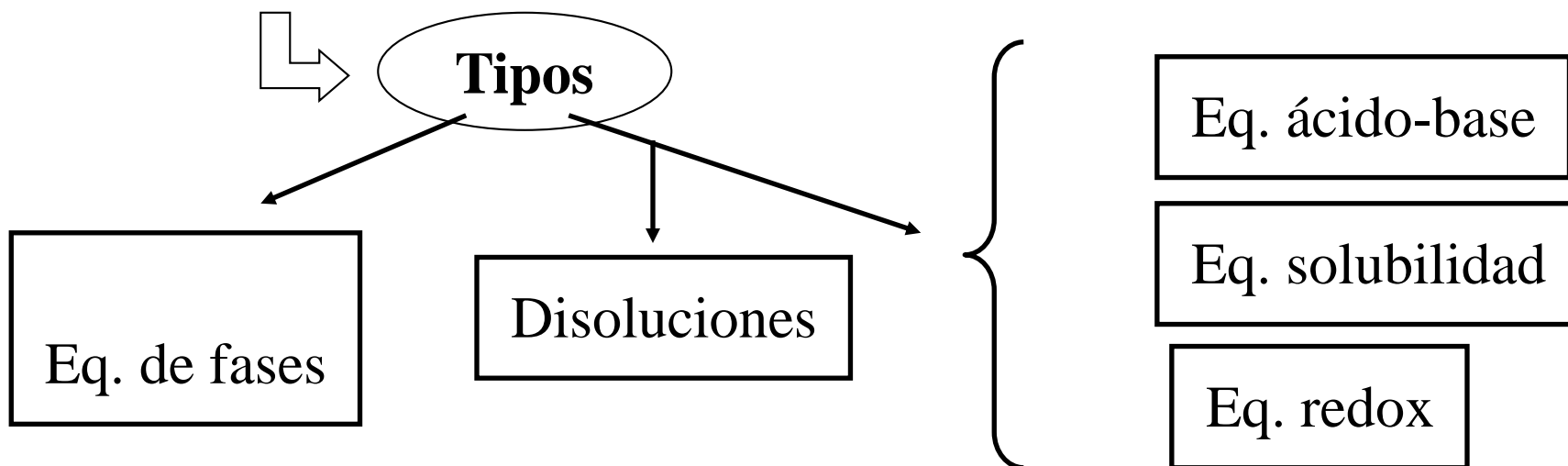
Espontaneidad

¿Por qué se produce?
¿En qué dirección?

Equilibrio

Reacciones químicas

Cinética



TERMODINAMICA: Ciencia que estudia las transformaciones térmicas las conversiones recíprocas de Q en W

¿Qué nos interesa de una reacción química? La energía



QUE REACCION QUIMICA OCURRE? Combustion



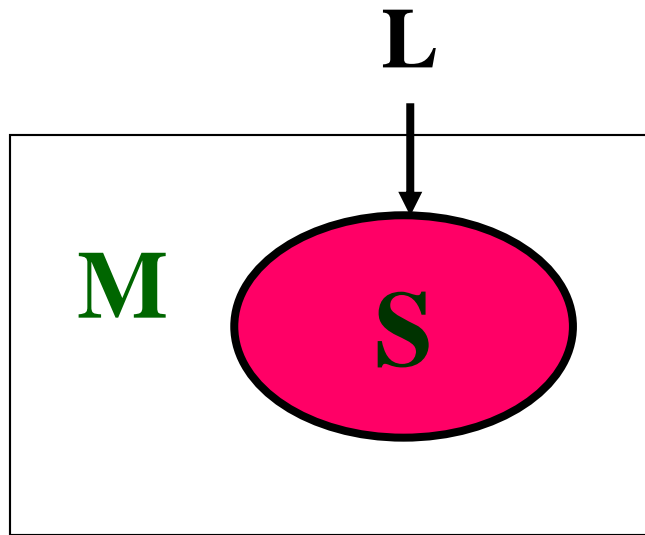
Termodinámica

El capítulo inicial de la Fisicoquímica es la **Termodinámica** que trata de los intercambios de **energía** y de la **espontaneidad** de los procesos (físicos, químicos y biológicos).

La Primera Ley de la Termodinámica es la “**Ley de la Conservación de la Energía**” y la Segunda Ley de la Termodinámica, referida a la espontaneidad de los procesos, es la “**Ley de la Creación de la Entropía**”.

La Termodinámica define

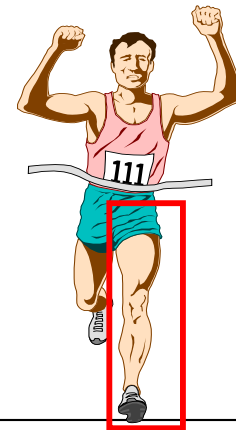
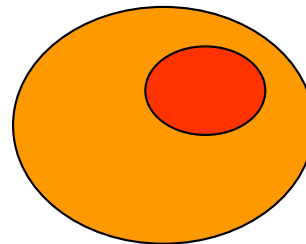
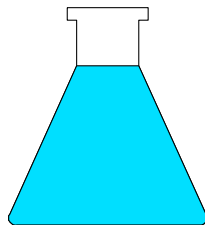
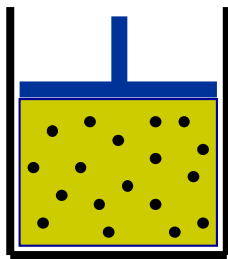
Universo = Sistema + Medio*



Sistema (S): Porción del universo en estudio

Medio (M): La parte del universo que rodea al sistema

Límite (L): Superficie o línea imaginaria que define la extensión del sistema.



* : también ambiente, alrededores o entorno.

EL EQUIVALENTE MECÁNICO DEL CALOR

1. En el sistema SI, la unidad de trabajo es el Joule

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \times \text{m} = 1 \text{ kg} \times \text{m}^2 \times \text{seg}^{-2}$$

$$1 \text{ Newton} = 1 \text{ kg} \times 1 \text{ m} \times \text{seg}^{-2}$$

2. La caloría (unidad de calor) es:

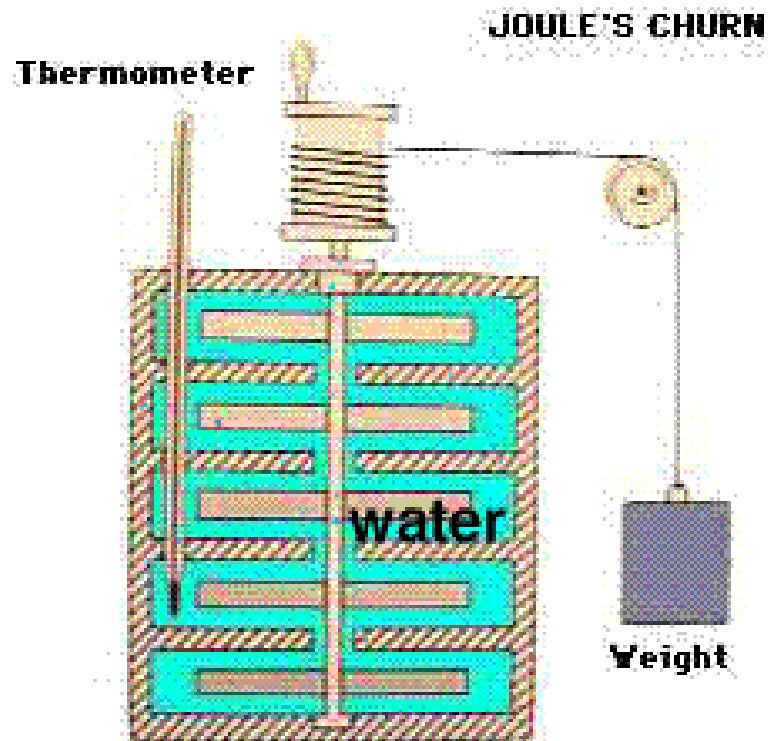
$$1 \text{ cal} = 1 \text{ }^{\circ}\text{C} / 1 \text{ g de agua (de } 15 \text{ }^{\circ}\text{C a } 16 \text{ }^{\circ}\text{C)}$$

3. *¿Cómo llegamos a esto que sigue?*

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$



James Prescott Joule
(1818-1889), desarrolló sus
experimentos en 1834-1844



$$\begin{aligned}
 890 \text{ libras} \times 1 \text{ pie} (\times 32.2 \text{ p/s}^2) &= \\
 &= 1^\circ\text{F} / 1 \text{ libra de agua} \\
 1202 \text{ kg m}^2 \text{ seg}^{-2} &= 1 \text{ BTU} = 251 \text{ cal} \\
 1 \text{ cal} &= 4.18 \text{ J}
 \end{aligned}$$

La relación implica la interconvertibilidad del movimiento molecular (calor) y del movimiento macroscópico (trabajo).

La unicidad del concepto de energía puede ser reconocida considerando el momento (masa \times velocidad²)

Energía cinética macroscópica = $\frac{1}{2} m.v^2$ (kg.m².seg⁻²)

Energía potencial (gravitacional) = $m.g.h$ (kg.seg⁻².m)

Energía translacional molecular = $\sum_{xyz}(\frac{1}{2} m.v^2)$ (kg.m².seg⁻²)

Conversión de materia y energía = mc^2 (kg.m².seg⁻²)

Energías involucradas en procesos químicos y biológicos:

1 kg subido a una altura de 1 m (9.81 m/seg⁻²) = **9.81 J**

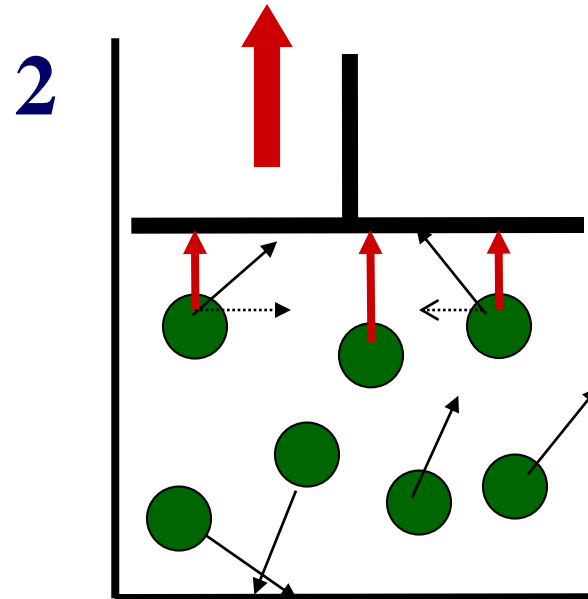
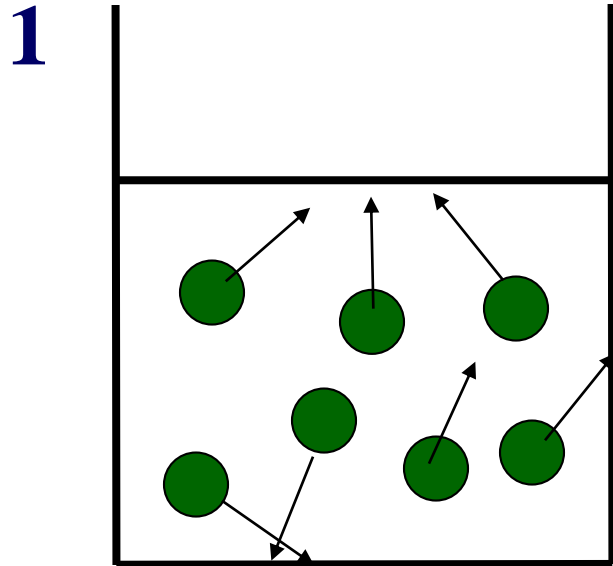
1 fósforo quemándose (trabajo práctico) ~ **1 kJ**

1 latido cardíaco ~ **1 J**

1 g de sacarosa (calorímetro o cuerpo humano) = **17.14 kJ**

1 barra de chocolate (10 g de azúcar y 10 g de grasa) = ~ **540 kJ**

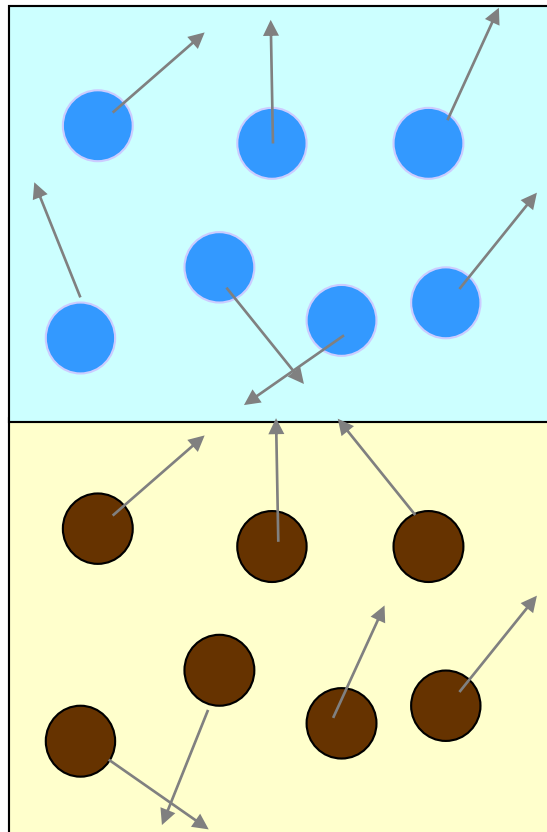
En el trabajo de expansión hay un movimiento ordenado del pistón, lo que implica una utilización del movimiento molecular caótico



En un gas: (1) los choques elásticos contra las paredes del recipiente no implican pérdida de energía cinética; y (2) los choques contra el pistón se descomponen en dos vectores, un vector de movimiento lateral, y otro vector, de movimiento paralelo al eje del pistón. Los segundos, sumados, le confieren movimiento al pistón y constituyen el trabajo.

Distinción molecular entre calor y trabajo como energía transferida del sistema al medio

Calor: movimiento caótico a caótico

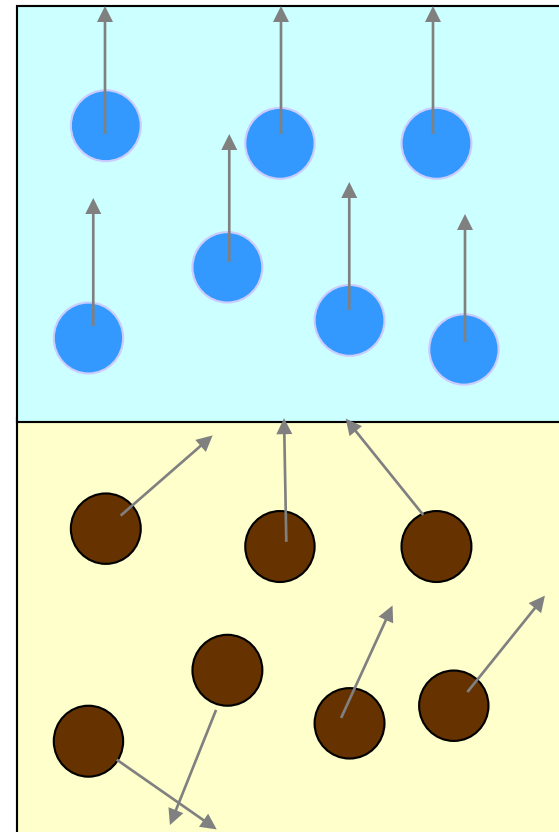


Paredes fijas

**Pared
ó
pistón
(metal)**

**Sistema
(gas)**

Trabajo: movimiento caótico a ordenado



Pistón móvil

LEY DE LA CONSERVACION DE LA ENERGIA

**La energía no se crea ni se destruye,
solo se transforma y se conserva (1840)**



PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

$$\delta E = \delta q - \delta w \quad \text{forma diferencial}$$

$$\Delta E = Q - W \quad \text{forma integrada}$$

LEY DE LA CONSERVACION DE LA MASA

**La masa no se crea ni se destruye,
solo se transforma y se conserva (1780)**



LEY FUNDAMENTAL DE LA QUIMICA

La interconversión comprobada de la masa y la energía ($E = mc^2$)
llevaron a la Ley de Conservación de la Masa-Energía:

“La masa y la energía ni se crean ni se destruyen, se transforman y se conservan”.

CONCEPTOS BÁSICOS. SISTEMAS, VARIABLES Y PROCESOS.

Sistema: Parte del universo que es objeto de estudio.

Entorno, alrededores, medio ambiente: Resto del universo

Tipos de sistemas

Abierto

**Puede
intercambiar**

Materia
Energía



Cerrado

~~Materia~~



Aislado

~~Materia
Energía~~



Los sistemas se presentan de diferentes formas \Rightarrow ESTADOS

caracterizados por VARIABLES termodinámicas

(p.ej: T , P , V , m , ρ , composición química, ...)

Tipos de variables

Intensivas

- No dependen de la cantidad de materia del sistema
- Ej: T , P , ρ
- No son aditivas

Extensivas

- Dependen de la cantidad de materia del sistema
- Ej: m , V
- Son aditivas

Cuando alguna de las variables de estado cambia con el tiempo



PROCESO termodinámico

Tipos de procesos

- Isotermo ($T = \text{cte}$)
- Isóbaro ($P = \text{cte}$)
- Isócoro ($V = \text{cte}$)
- Adiabático ($Q = 0$)
- Cíclico (estado final = estado inicial)

- Reversible

(sistema siempre infinitesimalmente próximo al equilibrio; un cambio infinitesimal en las condiciones puede invertir el proceso)

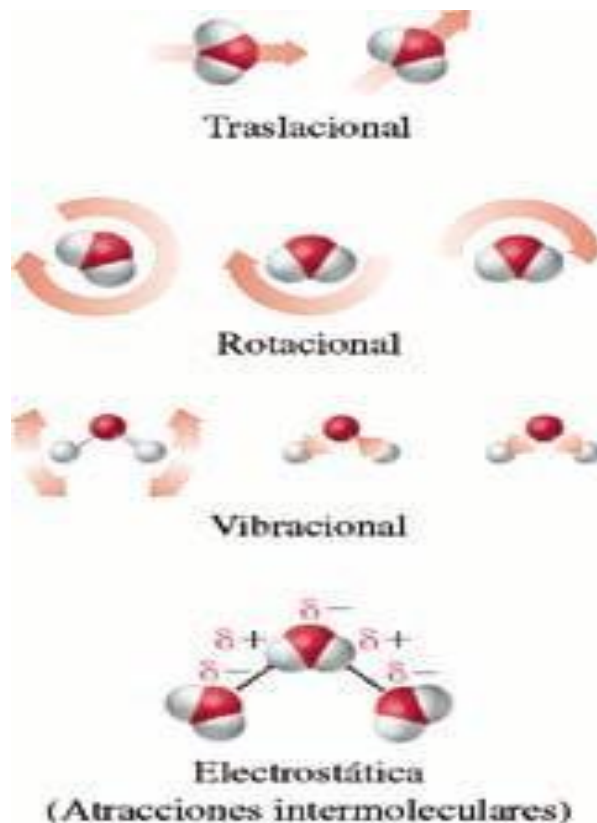
- Irreversible

(Un cambio infinitesimal en las condiciones **no** produce un cambio de sentido en la transformación).

El primer principio de la termodinámica

Energía interna, U :

Energía total (cinética y potencial) del sistema.



- Energía cinética traslacional.
- Rotación molecular.
- Energía vibracional.
- Atracciones intermoleculares.
- Enlaces químicos.
- Electrones.

El primer principio de la termodinámica

- Un sistema *sólo* tiene energía interna:
 - Un sistema no contiene calor o trabajo.
 - Estos *sólo* existen durante un *cambio* del sistema.

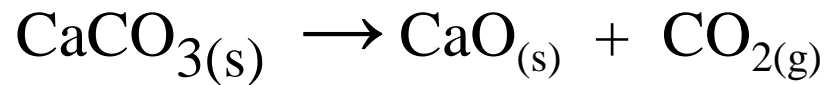
$$\Delta E = Q - W$$

- Ley de la conservación de energía:
 - La energía de un sistema aislado permanece constante.

- Imposibilidad de la máquina de movimiento continuo.
- En un sistema aislado $\Delta E = 0$.
- En un sistema adiabático, la energía interna sólo puede cambiar por transferencia de trabajo con el entorno.

En un sistema rígido y sellado con paredes diatérmicas:

$$\Delta E = Q_v$$



ΔE = calor de reacción a volumen constante

1^{er} Principio de la Termodinámica

$$\Delta E = Q - W$$

Proceso a $V = \text{cte}$

$$V_2 = V_1 \quad dV = 0$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P \, dV = 0$$

$$\Rightarrow \Delta E = Q - 0 = Q$$

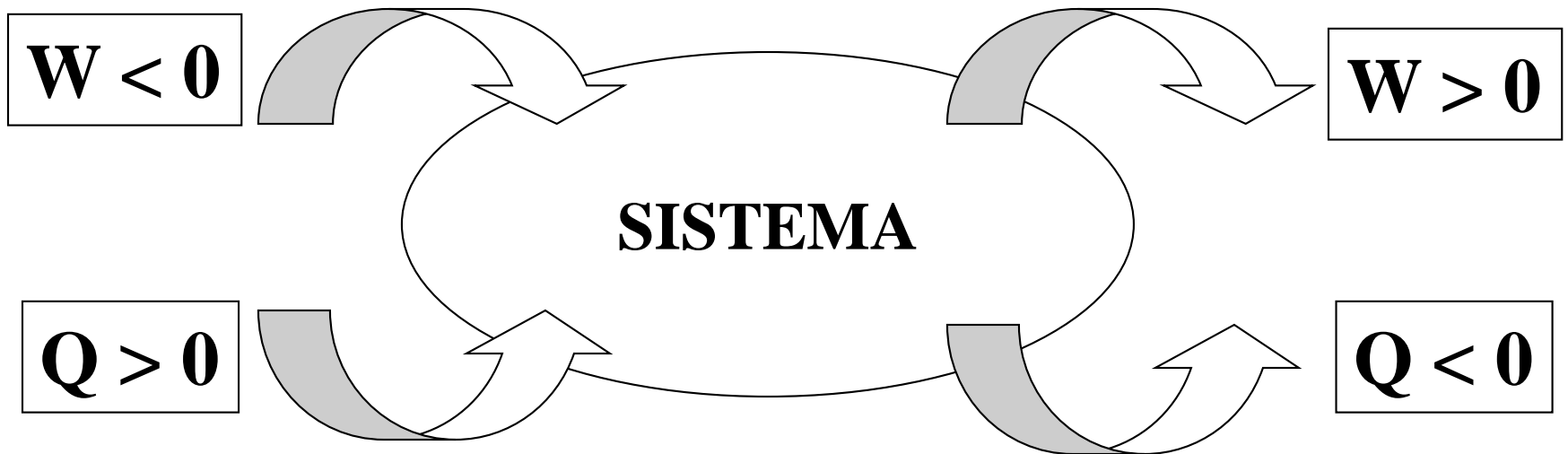
- Nuevo significado de ΔE
- Nos da una forma de determinar ΔE

ENERGÍA, CALOR Y TRABAJO.

1^{er} PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

Energía: Capacidad que posee un sistema para realizar un trabajo o para suministrar calor.

Criterio de signos

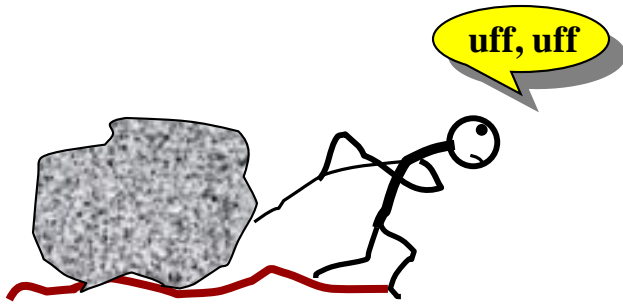


TRABAJO

Energía = Capacidad para realizar un trabajo

Se realiza un trabajo cuando se realiza un movimiento en contra de una fuerza que se opone a ese movimiento

Es imposible realizar un trabajo sin consumir una energía



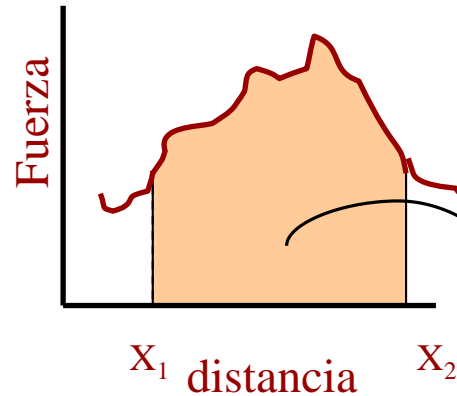
EL TRABAJO NO ES UNA FUNCIÓN DE ESTADO

$$W = F x$$

Distancia
que se
desplaza el
objeto

Trabajo
realizado por el
hombre

Fuerza aplicada

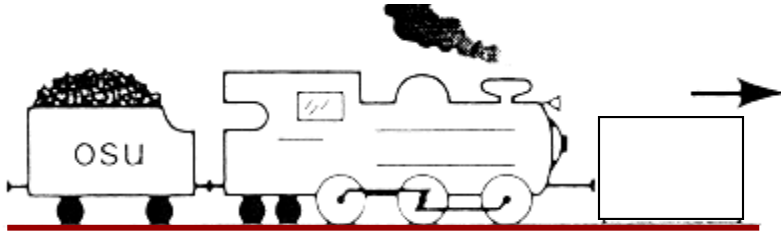


$$W = \int_{X_1}^{X_2} F dx$$

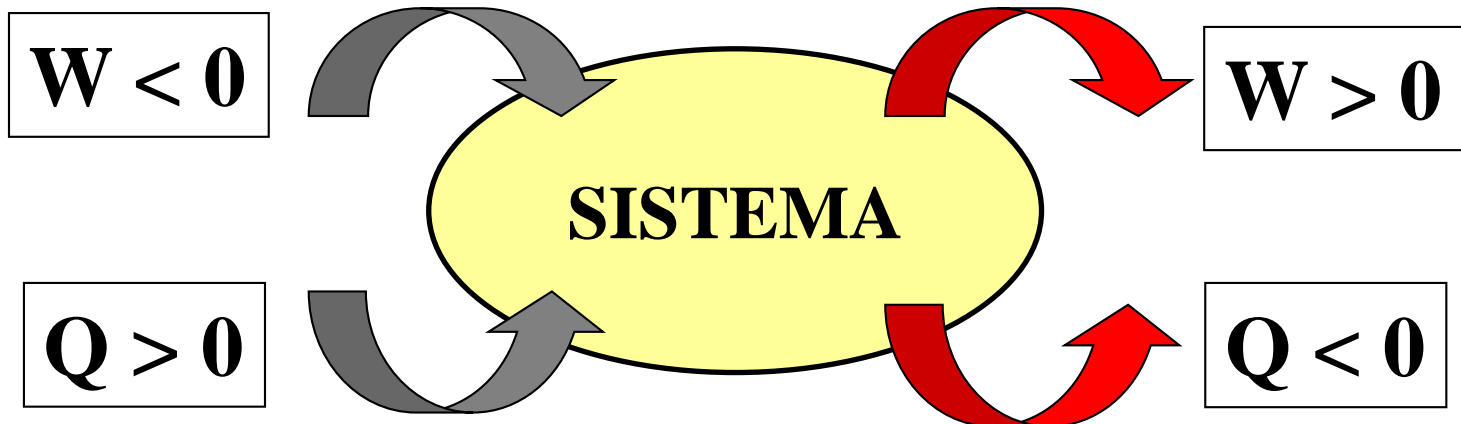
[N.m=J]

Trabajo=área

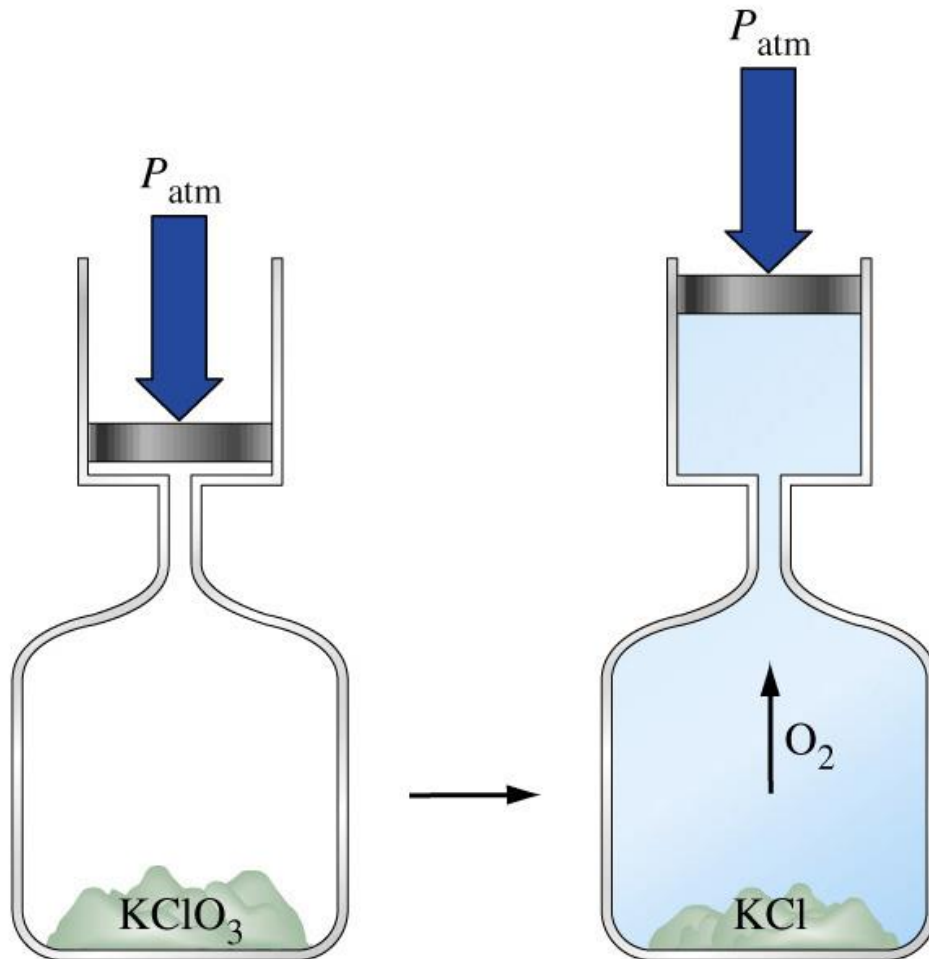
energía química (carbón) **Reacción Química**
energía interna (agua líquida \rightarrow vapor de agua) **Cambio de Fase**
el vapor se expande \rightarrow Trabajo
energía cinética



Criterio de signos



• *Trabajo de presión-volumen.*



- El gas oxígeno que se forma empuja contra la atmósfera. $w > 0$
- El volumen varía.

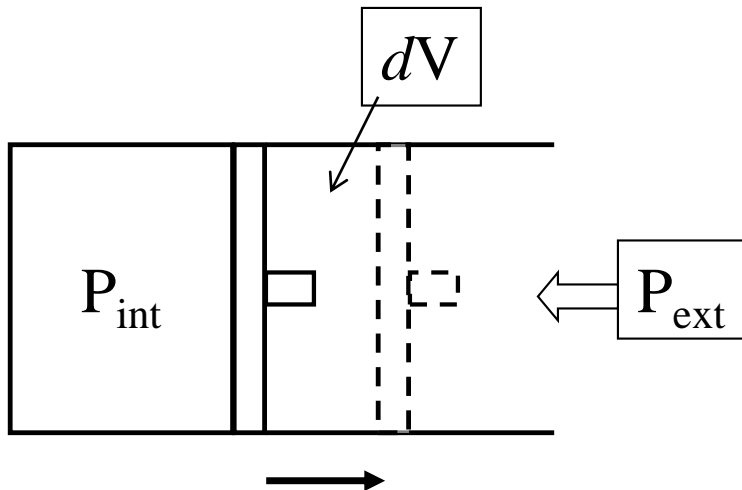
TRABAJO

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

Unidad S.I.: Julio

$$Q_{\text{aplicado}} = \Delta E + W \quad \text{forma integrada}$$

Trabajo de expansión/compresión de los gases



$$dW = P dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Casos particulares

1) Expansión frente a una P_{ext} constante

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = P \Delta V$$

2) Expansión en el vacío

$$P_{\text{int}} = 0 \quad \Rightarrow \quad W = 0$$

El trabajo no es función de estado



No es una propiedad característica del sistema.

No es algo que posea el sistema.

Es una forma de intercambio de energía, una “energía en tránsito”

Es un proceso cíclico, $\Delta E = 0$

Casos particulares

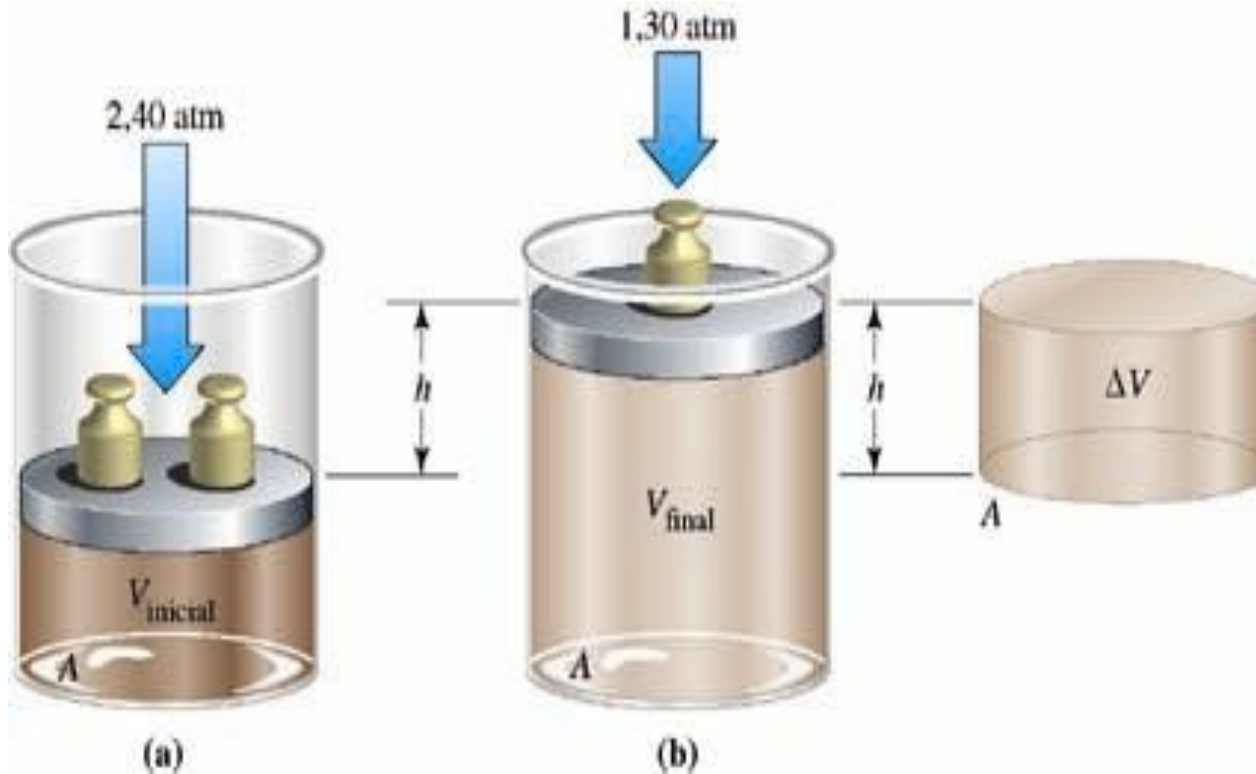
3) Expansión reversible isoterma de un gas ideal

$$PV = nRT$$

$$T = \text{cte}$$

$$\begin{aligned} W_{\text{rev}} &= \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{int}} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \\ &= nRT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = nRT (\ln V_2 - \ln V_1) = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

TRABAJO PRESIÓN-VOLUMEN



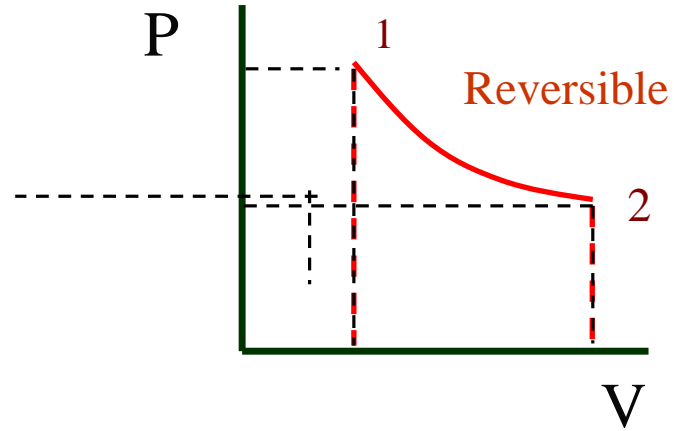
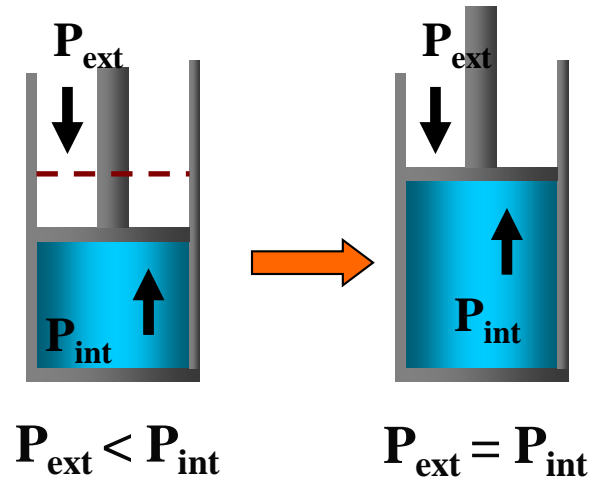
$$w = F \times d$$

$$= (P \times A) \times h$$

$$= P\Delta V$$

$$w = P\Delta V$$

Expansión Reversible



$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{gas}} dV$$

• Gas Ideal

$$W = - \int \frac{nRT}{V} dV$$

• G I y T=cte

$$W = -nRT \int \frac{dV}{V}$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

CALOR

Un sistema cede E en forma de Q si se transfiere como resultado de una diferencia de T entre el sistema y el entorno.

Unidad S.I.: Julio

$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

El calor no es función de estado

No es una propiedad característica del sistema.

No es algo que posea el sistema.

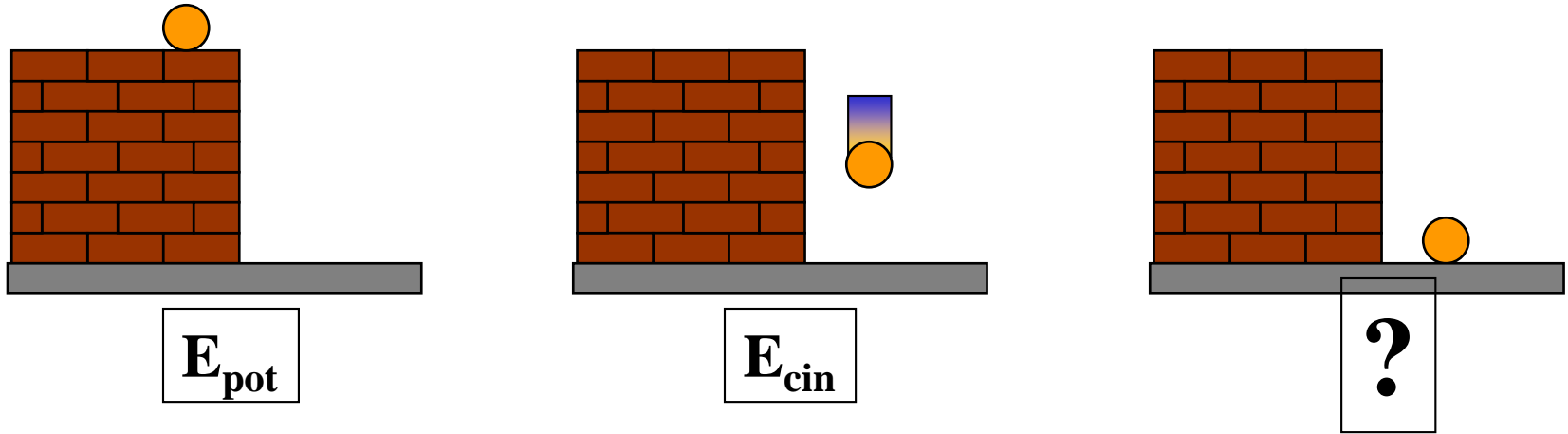
Es una forma de intercambio de energía, una “energía en tránsito”

El calor *fluye* desde el cuerpo más caliente hasta el cuerpo más frío

La temperatura puede experimentar una variación.

El estado de la materia puede cambiar (proceso isotérmico).

ENERGÍA INTERNA



Energía interna

(Suma de energías a nivel molecular)

- Función de estado
- Magnitud extensiva

¿Cómo podemos aumentar U de un sistema cerrado?

- 1) Calentándolo \Rightarrow calor
- 2) Realizando un trabajo

$$\Delta E = Q - W$$

1^{er} Principio de la Termodinámica

LA ENERGÍA INTERNA ES UNA FUNCIÓN DE ESTADO

Para un gas ideal, la energía interna es independiente del volumen, sólo depende de la temperatura.

En consecuencia para cualquier proceso isotermico en un gas ideal
 $\Delta E = 0$

ENTALPÍA.

$$\mathbf{H = E + PV}$$

Entalpía
(H)

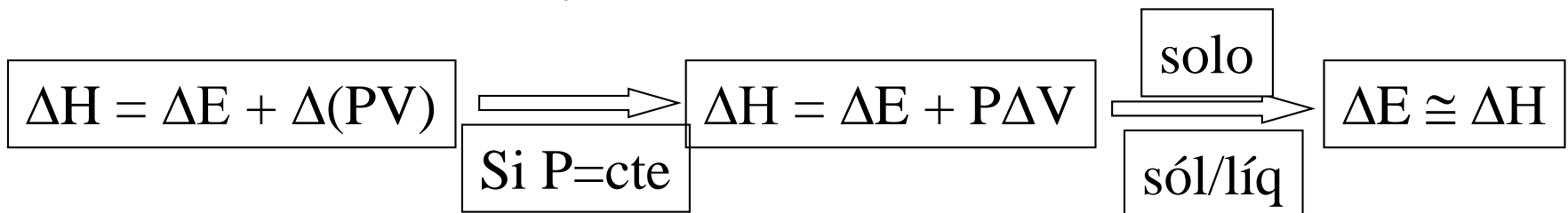
- Función de estado
- Propiedad extensiva
- Unidades de energía

Proceso a $P = \text{cte}$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = Q - W = Q_p - \int_{V_1}^{V_2} P dV = Q_p - P(V_2 - V_1);$$

$$Q_p = E_2 + PV_2 - E_1 - PV_1 = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Relación entre ΔH y ΔE



ENTALPÍA

En general, las reacciones tienen lugar a presión constante

$$H = E + (PV) \quad \dots (1)$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \quad \dots (2)$$

$$\Delta H = Q - P\Delta V + \Delta(PV) \quad \dots (3)$$

$$\Delta H = Q - P\Delta V + P\Delta V + V\Delta P$$

$$\Delta H = Q + V\Delta P \quad \text{Si } P = \text{cte, entonces}$$

$$\Delta H = Q_p$$

Por tanto Entalpía es la cantidad de calor Q que se desprende o absorbe en una rxn a P cte.

Proceso exotérmico $\Delta H < 0$

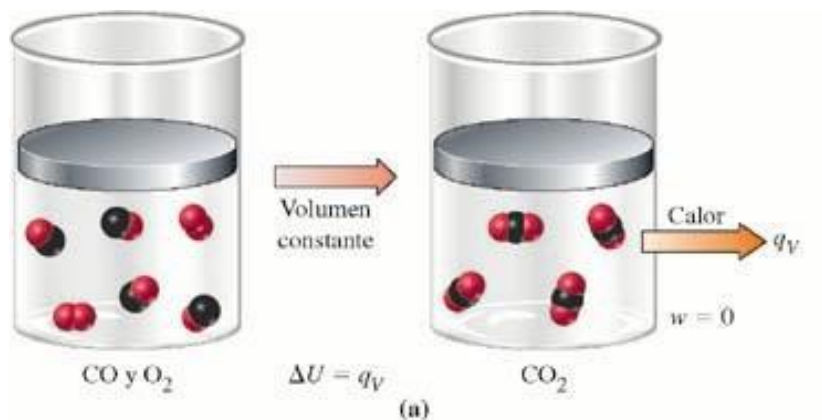
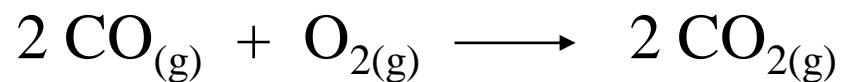
Proceso endotérmico $\Delta H > 0$

¿Qué diferencia hay entre ΔH y ΔE ?

Para reacciones que involucran sólidos y líquidos cuando las reacciones ocurren a $P < 1 \text{ atm}$, ΔPV es muy pequeño, por eso de (2) se obtiene: $\Delta H \approx \Delta E \dots (5)$

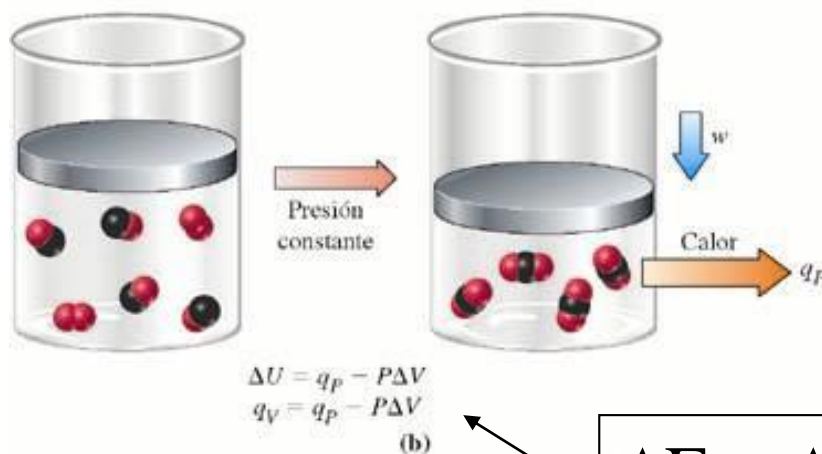
Para reacciones que involucran gases en un proceso isotérmico $PV = nRT$. Entonces
$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = RT\Delta n_g$$

$R = 1.987 \text{ cal/}^\circ\text{K.mol}$



$$q_P = -566 \text{ kJ/mol} = \Delta H$$

$$P\Delta V = P(V_f - V_i) = \\ = RT(n_f - n_i) = -2,5 \text{ kJ}$$



$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V = \\ = -563,5 \text{ kJ/mol} = q_V$$

$\Delta E = \Delta U$ por nomenclatura

Prob 1:

Será $\Delta H = \Delta E$ para las Rxnes. Siguietes:

- a) $\text{COCl}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$
- b) $\text{H}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2\text{HCl}_{(g)}$
- c) $\text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)}$

Respuestas:

- a) $\Delta n=1 \dots \Delta H = \Delta E + RT$
- b) $\Delta n=0 \dots \Delta H = \Delta E$
- c) $\Delta n=-1 \dots \Delta H = \Delta E - RT$

Prob 2:

Calcule el valor de ΔH en funcion de ΔE para:

- a) Procesos de fusion
- b) P. de vaporizacion del agua

Respuestas:

- a) $\Delta H = \Delta E$
- b) $\Delta H = \Delta E + RT$

CAPACIDADES CALORÍFICAS A VOLUMEN Y A PRESIÓN CONTANTES.

DEMOSTRAR: C_v , C_p en función a la cte de La Place

$C = q / \Delta T$

Volumen constante $C_v = q_v / \Delta T = \Delta E / \Delta T$

$\Delta E = nC_v \Delta T$

Presión constante $C_p = q_p / \Delta T = \Delta H / \Delta T$

$\Delta H = nC_p \Delta T$

ΔE

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U + nR \Delta T}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + nR = C_v + nR$$

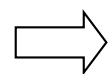
RELACION ENTRE LAS CAPACIDADES CALORIFICAS

$$\gamma = C_p / C_v > 1$$

Relación de La Place donde γ = atomicidad de la molécula

Dato

$$\text{Si } C_p - C_v = R$$



$$\gamma C_v - C_v = R$$

$$\Rightarrow C_v(\gamma - 1) = R$$

$$\Rightarrow C_v = R / (\gamma - 1)$$

Podemos calcular C_p en función de γ :

$$C_p = R + C_v = R + R / (\gamma - 1)$$

$$\Rightarrow C_p = R\gamma / (\gamma - 1)$$

$$R = 1.99 \text{ cal/K.mol} = 0.082 \text{ lt.atm/K.mol} = 8.314 \text{ Joul/K.mol}$$

$$1\text{L. atm} = 24.2 \text{ cal}$$

RELACION de La PLACE DEPENDE DE LA ATOMICIDAD DE LA MOLECULA

	γ	Cp	Cv	
GASES MONOATOMICOS	5/3	5	3	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
GASES DIATOMICOS	7/5	7	5	O2, N2, H2, F2, Cl2
GASES TRIATOMICOS	9/7	9	7	O3

DEFINICIONES

Capacidad calorífica molar de una sustancia: cantidad de calor necesaria para elevar la T de un mol de dicha sustancia un grado. (Unid: $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) $C_{\text{molar}} = C_e \cdot (\text{PM})$

Calor específico de una sustancia: cantidad de calor necesaria para elevar la T de un gramo de dicha sustancia un grado. (Unid: $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Capacidad calorífica molar a P cte

$$C_p = \frac{1}{n} \frac{dQ_p}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT}$$

Capacidad calorífica molar a V cte

$$C_v = \frac{1}{n} \frac{dQ_v}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dE}{dT}$$

$$\begin{matrix} C_p \\ C_v \\ c \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Magnitudes intensivas} \\ \bullet \text{ Distintas para cada sustancia} \\ \bullet \text{ Función de } T \end{array} \right.$$

¿Cuál será el calor necesario para incrementar la T de n moles de una sustancia desde T_1 a T_2 ?

A P cte:

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT \xrightarrow{\text{Si } C_p = \text{cte}} Q_p = n C_p (T_2 - T_1) = n C_p \Delta T$$

A V cte:

$$Q_v = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dT \xrightarrow{\text{Si } C_v = \text{cte}} Q_v = n C_v (T_2 - T_1) = n C_v \Delta T$$

PROCESO ADIABATICO REVERSIBLE DE UN GAS IDEAL

Proceso adiabático del gas ideal: $Q=0$, $dE= dQ -dW$

$dE= nC_vdT = -dW$ Si $n=1$ $C_vdT = -PdV$ pero $P = RT/V$

$$\rightarrow C_v(dT/T) = -R(dV/V)$$

$$\rightarrow C_v(dT/T) = -R(dV/V)$$

De esta ultima ecuación podemos encontrar 3 ecuaciones diferentes llamadas ecuaciones de Poisson:

- Proceso adiabático entre T y V para un gas ideal
- Proceso adiabático entre P y V para un gas ideal
- Proceso adiabático entre T y P para un gas ideal

Ver a continuación:

$$1. \quad T_2/T_1 = (V_1/V_2)^{(\gamma - 1)}$$

$$2. \quad P_2/P_1 = (V_1/V_2)^{(\gamma)}$$

$$3. \quad P_2/P_1 = (T_2/T_1)^{(\gamma)/(\gamma-1)}$$

ECUACIONES DE POISSON

Las ecuaciones 2 y 3 se obtienen a partir de la primera utilizando la ecuación universal de los gases ideales $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$

VAPORIZACION ISOTERMA REVERSIBLE DE UN LIQUIDO

Cuando se vaporiza un líquido, el vapor efectúa u trabajo en contra de una presión constante.

$$W = P^* \Delta V = P(V_v - V_l) \quad \text{pero } V_l \llll V_v$$

$$\text{Además } V_v = nRT/P \rightarrow W = nRT$$

Ejm: Una mol de agua se vaporiza reversiblemente en su punto de ebullición de 100°C contra 1 atm de presión. El calor de vaporización del agua es 540cal/g. Calcular a) Q, b) W, c) ΔE y d) ΔH .

$$\text{Sol: a) } \Delta H_v = Q_p = 540 \times 18 = 9720 \text{ cal/mol,}$$

$$\text{b) } W = nRT = 741.15 \text{ cal} \quad \text{c) } \Delta E = Q_p - W = 9720 \text{ cal,} \quad \text{d) } \Delta H_v = Q_p = 9720 \text{ cal}$$

ENTALPÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

Estados estándar

El elemento o compuesto puro a la presión de 1 atmósfera y a la temperatura de interés (generalmente 298,15 K)

Por convenio, se acepta que las entalpías correspondientes a todos los elementos químicos en estado de pureza, en condiciones estándar ($P = 1 \text{ atm}$ y $T = 298,15 \text{ K}$), son nulas.

ENTALPÍA ESTÁNDAR DE FORMACIÓN.

La entalpía de formación estándar (ΔH_f°) es la variación de entalpía correspondiente a la formación de 1 mol de la sustancia en el estado estándar a partir de sus elementos en los estados estándar de sus formas de referencia.

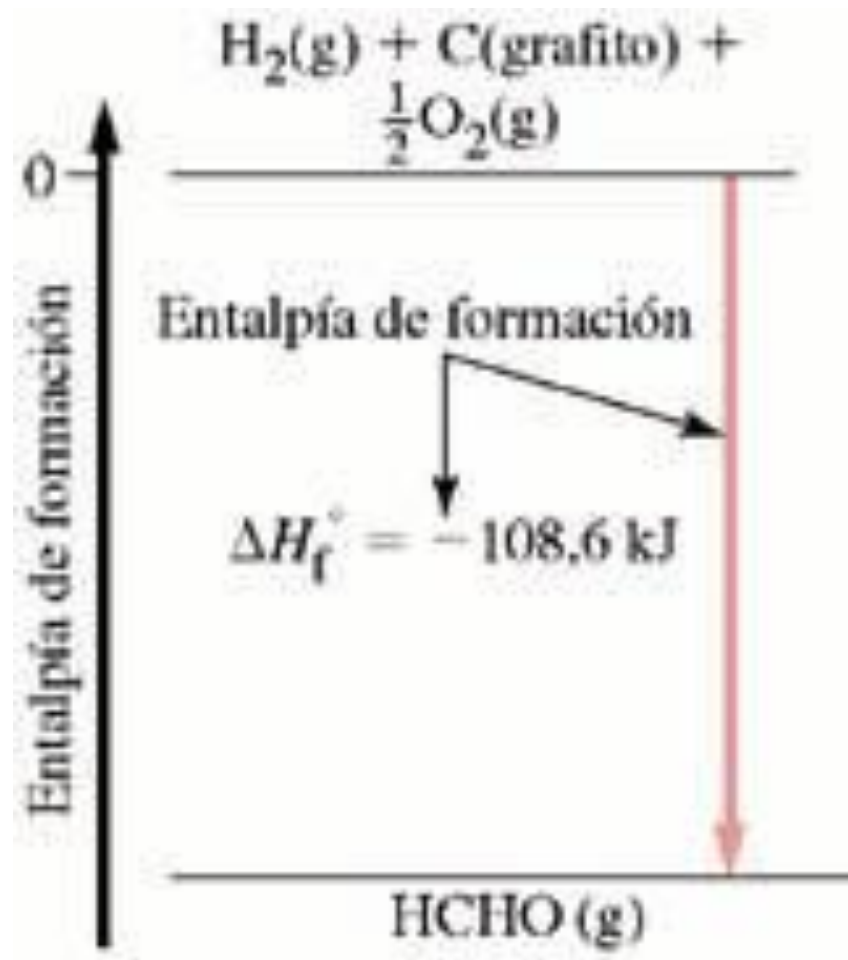
Las formas de referencia de los elementos son las formas más estables a 1 atm y 298,15K.

Ejemplo:



$$\Delta H_f^\circ (\text{NH}_{3(\text{g})}) = - 46,19 \text{ kJ / mol}$$

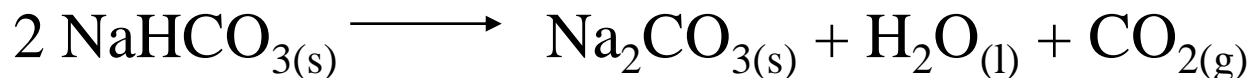
Entalpías de formación estándar



ENTALPÍAS DE REACCIÓN ESTÁNDAR

La entalpía de reacción estándar (ΔH_r°) es la entalpía de la reacción cuando los reactivos, en sus estados estándar, se transforman en los productos, en sus estados estándar, todo según los correspondientes coeficientes estequiométricos.

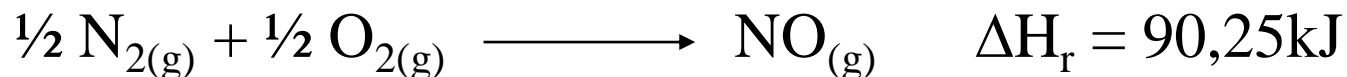
Ejemplo:



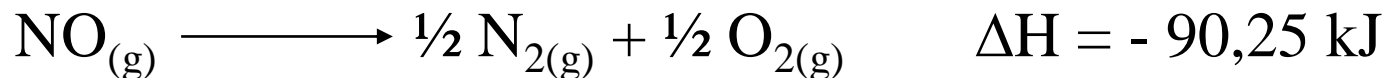
La descomposición térmica de 2 moles de $\text{NaHCO}_{3(s)}$ genera 1 mol de $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$, 1 mol de $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ y 1 mol de $\text{CO}_{2(g)}$, todos ellos en condiciones estándar, con una variación energética a presión constante que es la entalpía estándar de reacción ΔH_r° .

Determinación de entalpías de reacción. Diagramas entálpicos

- ΔH es una propiedad extensiva:



- ΔH_{r} cambia su signo cuando se invierte un proceso:



LEY DE HESS

Si un proceso transcurre en varias etapas o pasos (incluso sólo hipotéticamente), la variación de entalpía del proceso global (neto) es la suma de las variaciones de entalpía de las etapas individuales. Es decir, la variación de entalpía global es independiente del camino por el cual se produce el cambio.

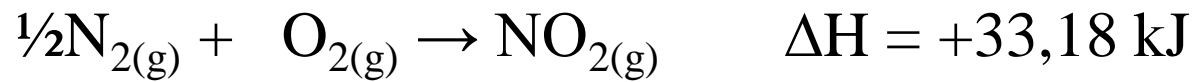
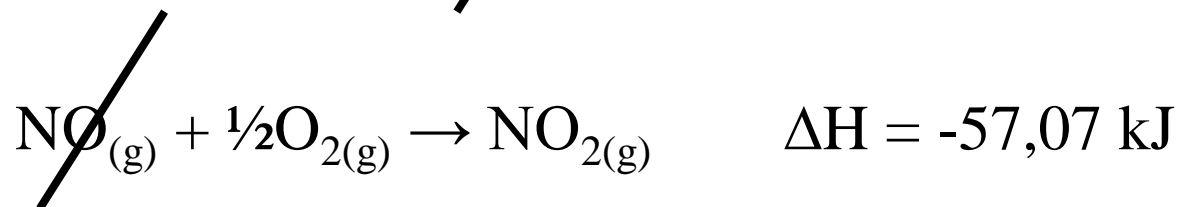
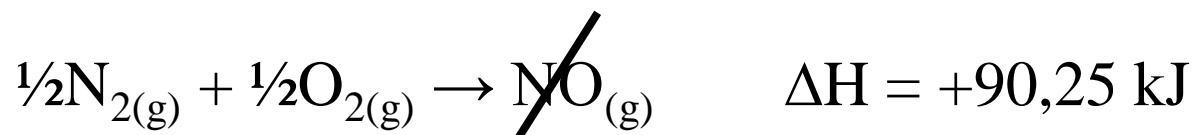
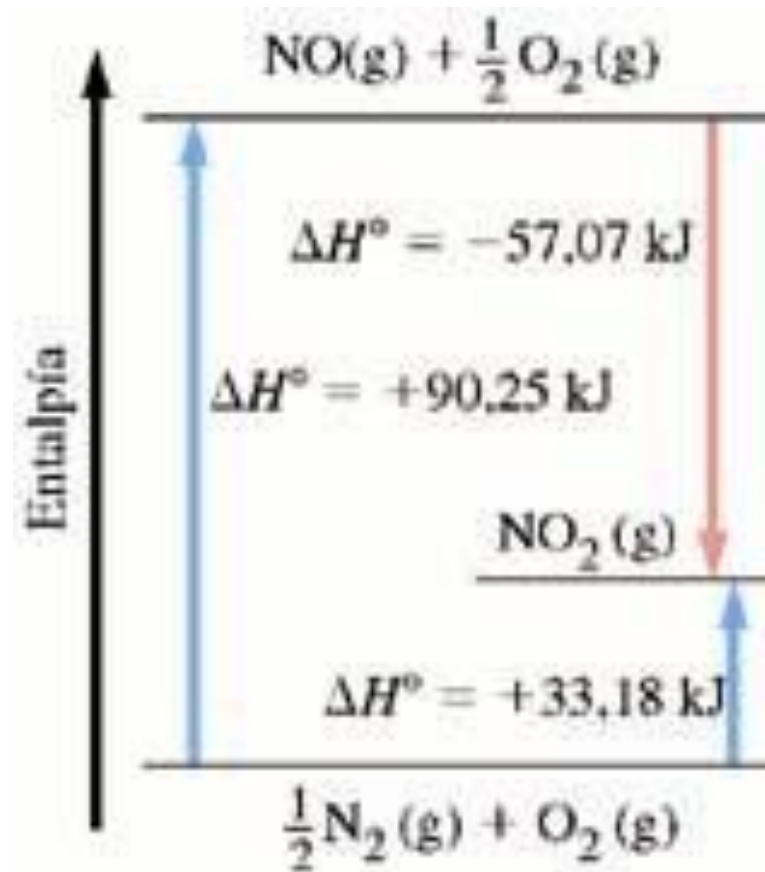
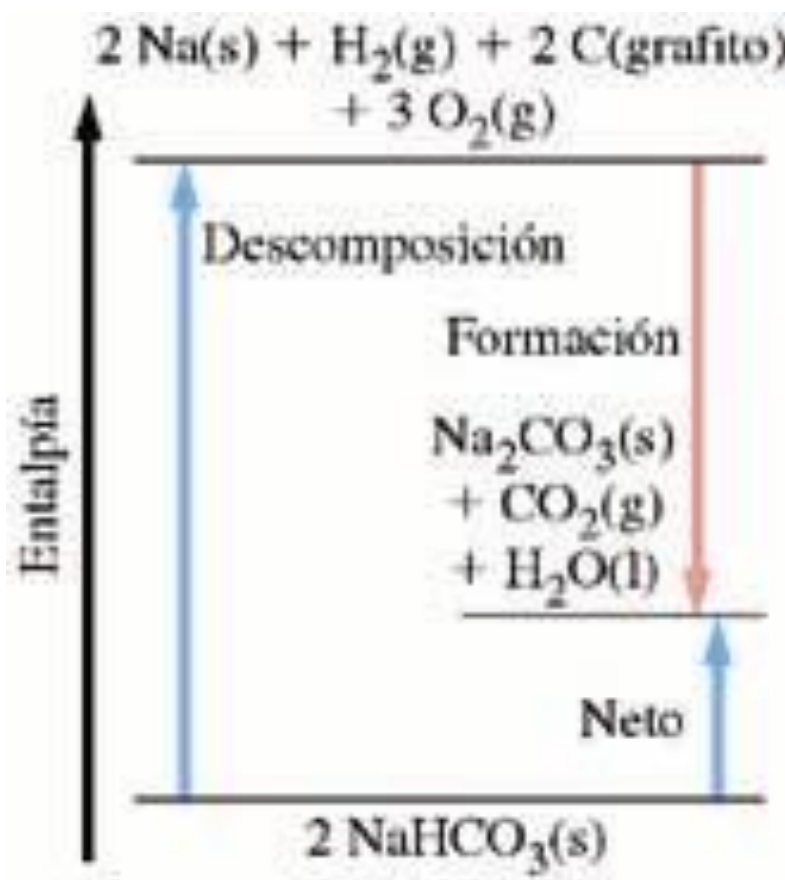
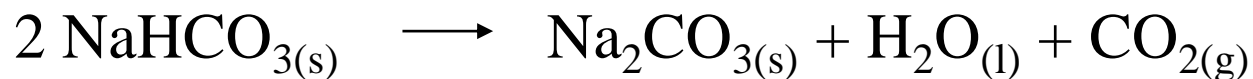


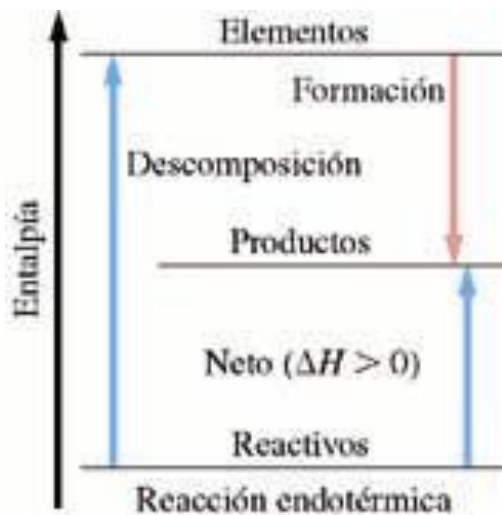
Diagrama entálpico de la ley de Hess



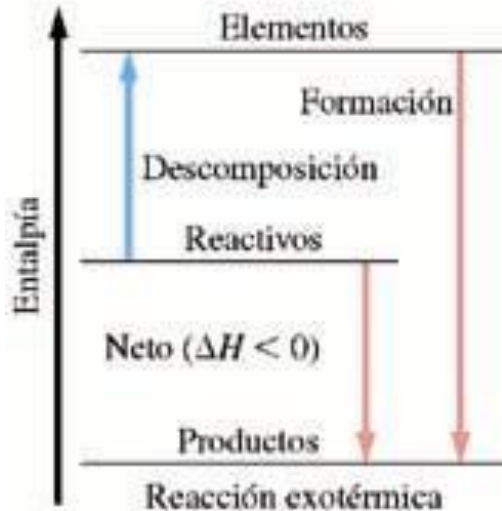
Entalpías de reacción estándar



$$\Delta H_{\text{global}} = -2\Delta H_f^\circ \text{NaHCO}_3 + \Delta H_f^\circ \text{Na}_2\text{CO}_3 + \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}$$



$$\Delta H_r = \sum v_p \Delta H_f (\text{productos}) - \sum v_r \Delta H_f (\text{reactivos})$$



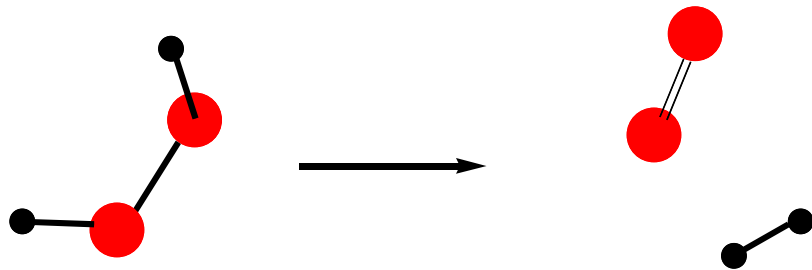
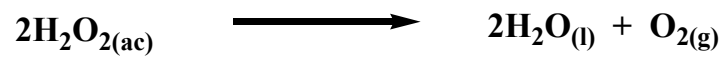
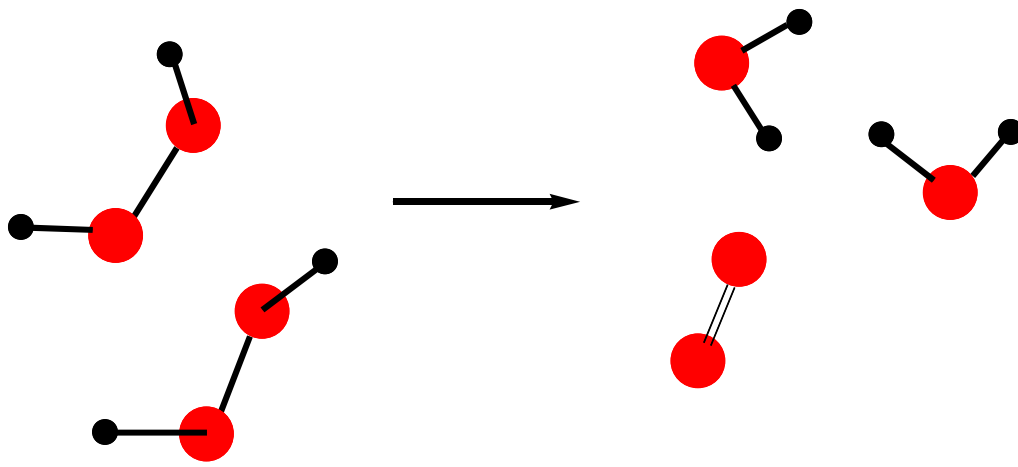
Entalpía de reacción y energías de enlace

Una reacción química supone la **ruptura** de algunos enlaces de los reactivos, la reordenación de los fragmentos que se generan en esa ruptura y la **formación** de nuevos enlaces.

Ruptura: supone aporte energético

Formación: supone desprendimiento de energía

Balance. Reacción endotérmica o exotérmica



La entalpía necesaria para romper un enlace se denomina entalpía de enlace.

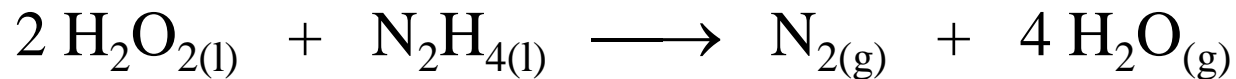
Reactivos gaseosos \longrightarrow átomos gaseosos \longrightarrow productos gaseosos

$$\Delta H(\text{ruptura de enlace}) = \Sigma EE(\text{reactivos}) \quad \Delta H(\text{formación de enlace}) = -\Sigma EE(\text{productos})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= \Delta H(\text{ruptura de enlace}) + \Delta H(\text{formación de enlace}) = \\ &= \Sigma EE(\text{reactivos}) - \Sigma EE(\text{productos}) \end{aligned}$$



Enlace	Energía de enlace (kj/mol)
O—H	460
O—O	142
N—H	386
N—N	247
N≡N	942

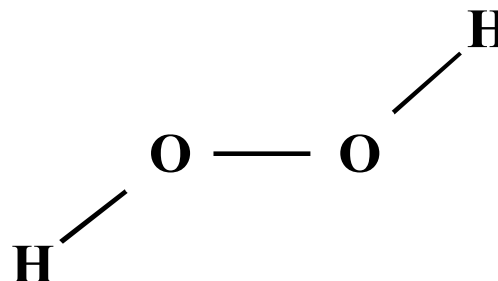


Hay que romper:

$$2 \times \text{EE}(\text{O} - \text{H}) = 920 \text{ kJ}$$

$$1 \times \text{EE}(\text{O} - \text{O}) = 142 \text{ kJ}$$

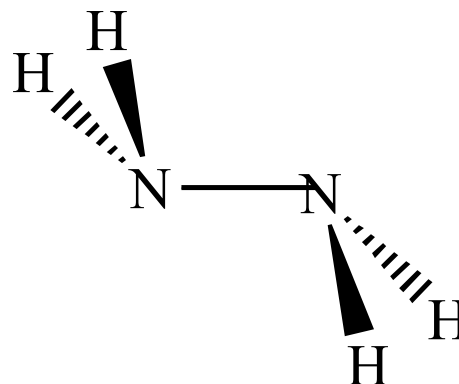
$$\text{Total} = 1062 \text{ kJ}$$



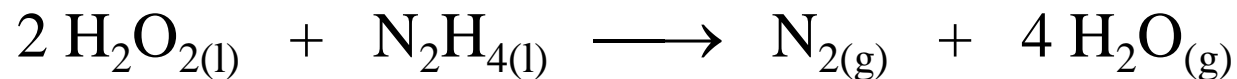
$$4 \times \text{EE}(\text{N} - \text{H}) = 1544 \text{ kJ}$$

$$1 \times \text{EE}(\text{N} - \text{N}) = 247 \text{ kJ}$$

$$\text{Total} = 1791 \text{ kJ}$$



Energía total para romper enlaces = 3915 kJ



Se forman:

1 x EE(N≡N) = 942 kJ. Formación de 1 mol de N₂

2 x EE(O – H) = 920 kJ. Formación de 1 mol de H₂O.

Como se forman 4 moles de agua 4 x 920 = 3680.

Energía total liberada en la formación de los productos = 4622 kJ

Balance global de energía = $\Delta H_r = -707 \text{ kJ}$

VARIACIÓN DE LA ENTALPÍA DE REACCIÓN CON LA TEMPERATURA.

Ley de Kirchhoff:

$$\Delta H^{\circ}_r(T_2) = \Delta H^{\circ}_r(T_1) + (T_2 - T_1)\Delta C_p$$

$$\Delta C_p = \sum \nu_p C_{p,m}(\text{productos}) - \sum \nu_r C_{p,m}(\text{reactivos})$$

$C_{p,m}$ las capacidades caloríficas molares a presión constante de reactivos y productos ν_p y ν_r los coeficientes estequiométricos de cada uno de los productos y reactivos, respectivamente.

CALOR DE REACCIÓN. LEY DE HESS.

Reacciones
químicas

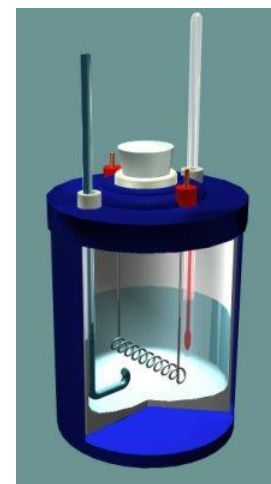
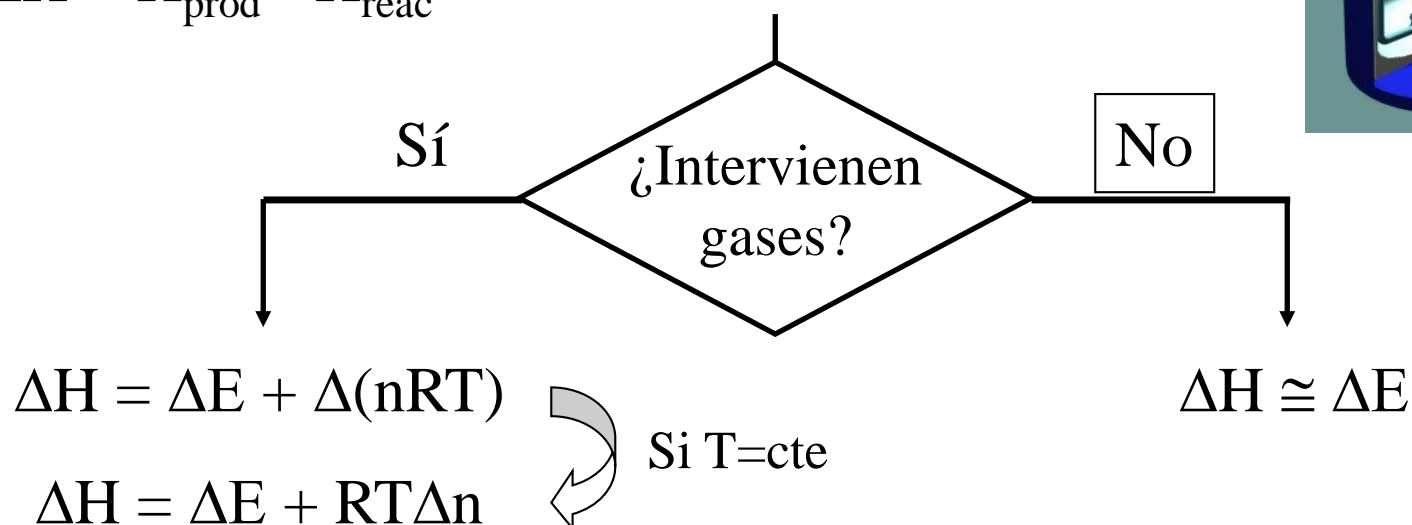
- Exotérmicas ($Q < 0$)
- Endotérmicas ($Q > 0$)

El calor de reacción se mide con un calorímetro

$$Q_v = \Delta E = E_{\text{prod}} - E_{\text{reac}}$$

$$Q_p = \Delta H = H_{\text{prod}} - H_{\text{reac}}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$



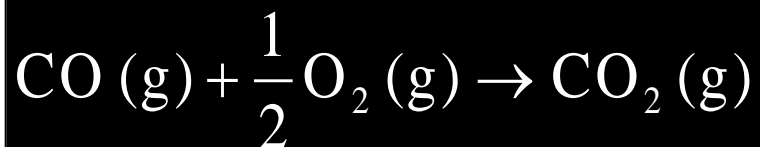
Entalpía de reacción

Incremento de entalpía que tiene lugar durante la reacción

MÉTODOS PARA DETERMINARLA

Método 1

Medir Q_p con un calorímetro



$$\Delta H = -283 \text{ kJ}$$



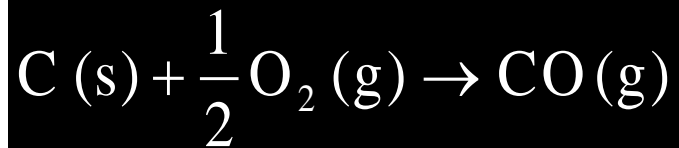
$$\Delta H = -566 \text{ kJ}$$



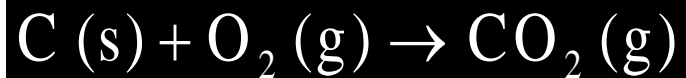
$$\Delta H = +283 \text{ kJ}$$

Método 2

Medir Q_v con un calorímetro; $\Delta H = \Delta E + RT\Delta n$



$$\Delta H = ?$$



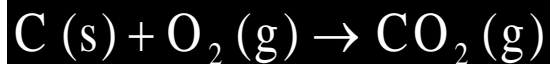
$$\Delta H = -393.5 \text{ kJ}$$

Método 3 Ley de Hess

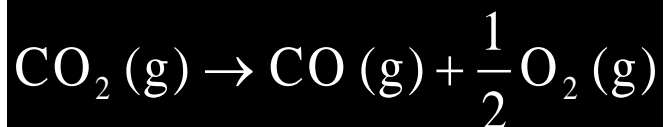
El calor intercambiado cuando una reacción química se lleva a cabo a T y P constantes es el mismo tanto si la reacción ocurre en una etapa o en varias.



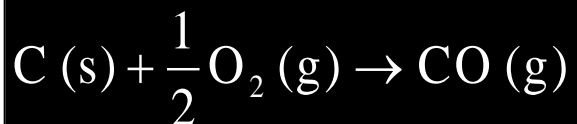
Germain Henri Hess
(1802-1850)



$$\Delta H = -393.5 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = +283 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = -110.5 \text{ kJ}$$

ΔH : función de estado

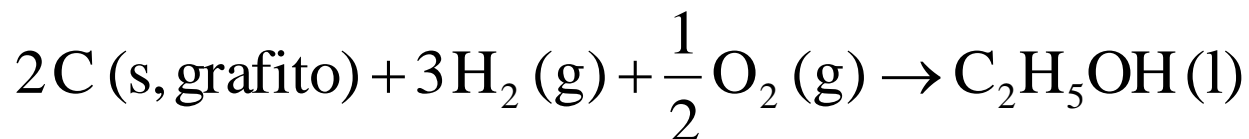
ENTALPÍA ESTÁNDAR DE FORMACIÓN.

Estado estándar de una sustancia: su forma pura a 1 bar.

Entalpía de reacción estándar (ΔH°): ΔH cuando los reactivos en sus estados estándar pasan a productos en sus estados estándar respectivos.

Entalpía estándar de formación (ΔH_f°) de una sustancia: Entalpía estándar de reacción para la formación de un mol de la sustancia a partir de sus elementos en su estado más estable. (Unid: $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

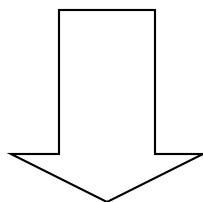
$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) \text{ a } 25^\circ\text{C} = -277.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_f^\circ (\text{elemento en su estado más estable}) = 0$$

A partir de ΔH_f°

$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{prod}} \nu_{\text{prod}} \Delta H_f^\circ(\text{prod}) - \sum_{\text{reac}} \nu_{\text{reac}} \Delta H_f^\circ(\text{reac})$$



Tabular ΔH_f° para cada sustancia

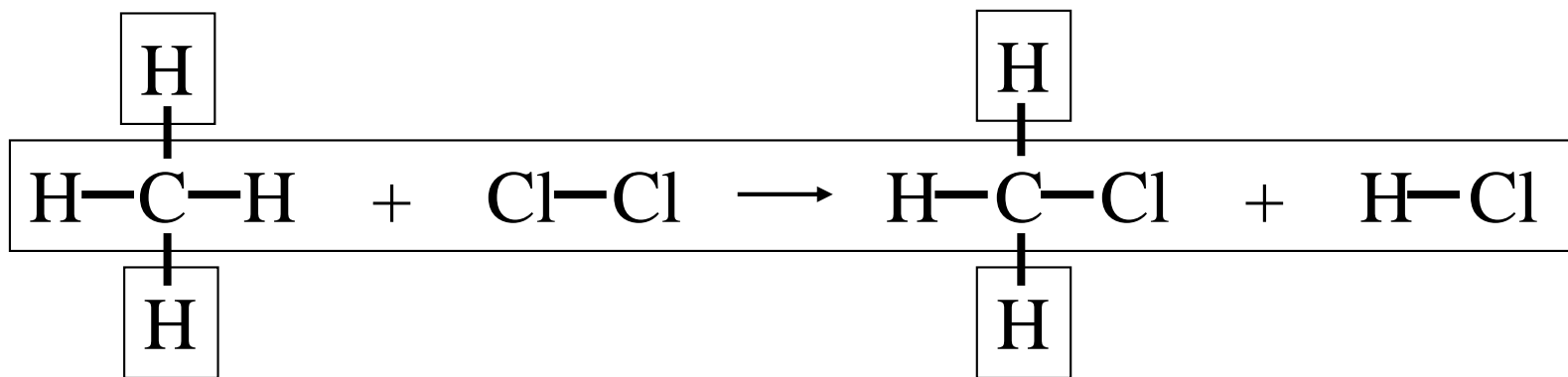
ENTALPÍAS DE ENLACE.

A partir de entalpías de enlace

¡Ojo! Método aproximado \Rightarrow ESTIMACIÓN

Reacción química: Proceso en el que se rompen unos enlaces y se forman otros nuevos.

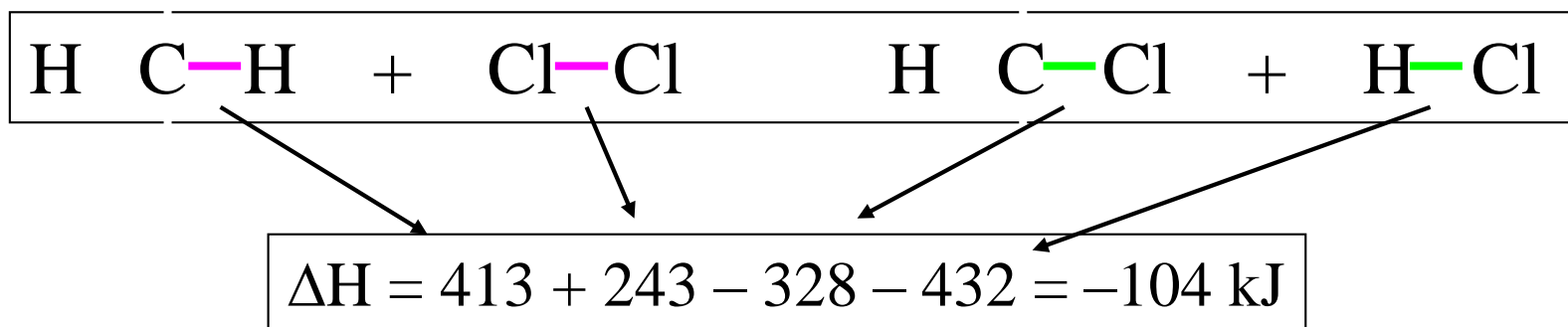
La ruptura/formación de un enlace conlleva intercambio energético.



Entalpía de disociación de un enlace dado en una molécula determinada: Energía requerida para romper ese enlace en un mol de dichas moléculas en estado gaseoso a P cte.

Entalpía de enlace: Valor promedio de la energía requerida para romper enlaces similares en un gran número de moléculas diferentes. (Un mol; estado gaseoso; P cte) \Rightarrow Tabular

$$\Delta H \cong \sum EE(\text{rotos}) - \sum EE(\text{formados})$$



¡Ojo!

* Método aproximado \Rightarrow ESTIMACIÓN

Fiabilidad: $\pm 10 \text{ kJ}$ como máximo

* Sólo es aplicable a reacciones entre gases.

CAPACIDAD CALORÍFICA.

Capacidad calorífica molar de una sustancia: cantidad de calor necesaria para elevar la T de un mol de dicha sustancia un grado. (Unid: $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Calor específico de una sustancia: cantidad de calor necesaria para elevar la T de un gramo de dicha sustancia un grado. (Unid: $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Capacidad calorífica molar a P cte

$$C_p = \frac{1}{n} \frac{dQ_p}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT}$$

Capacidad calorífica molar a V cte

$$C_v = \frac{1}{n} \frac{dQ_v}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dE}{dT}$$

$$\begin{matrix} C_p \\ C_v \\ c \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Magnitudes intensivas} \\ \bullet \text{ Distintas para cada sustancia} \\ \bullet \text{ Función de } T \end{array} \right.$$

¿Cuál será el calor necesario para incrementar la T de n moles de una sustancia desde T_1 a T_2 ?

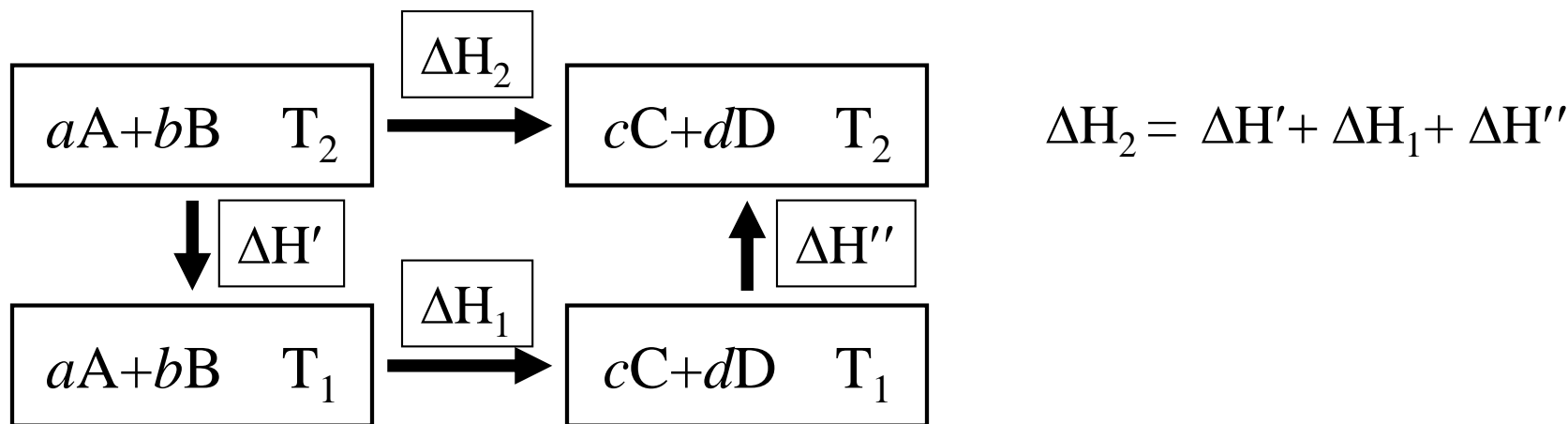
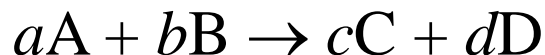
A P cte:

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT \quad \xrightarrow{\text{Si } C_p = \text{cte}} \quad Q_p = n C_p (T_2 - T_1) = n C_p \Delta T$$

A V cte:

$$Q_v = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dT \quad \xrightarrow{\text{Si } C_v = \text{cte}} \quad Q_v = n C_v (T_2 - T_1) = n C_v \Delta T$$

VARIACIÓN DE LA ENTALPÍA DE REACCIÓN CON LA TEMPERATURA.



$$\int_{T_2}^{T_1} a C_p(A) + b C_p(B) dT = - \int_{T_1}^{T_2} a C_p(A) + b C_p(B) dT$$

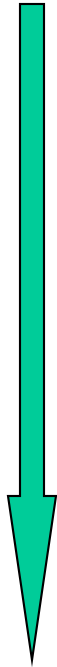
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} c C_p(C) + d C_p(D) - a C_p(A) - b C_p(B) dT$$

$$\Delta C_p$$

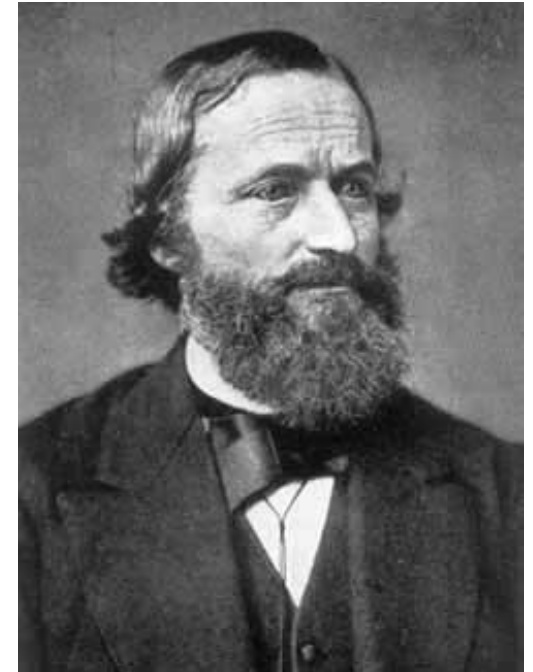
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_2}^{T_1} \Delta C_p dT$$

Ecuación de Kirchhoff

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_2}^{T_1} \Delta C_p dT$$



Si $\Delta C_p = \text{cte}$



Gustav Robert Kirchhoff
(1824-1887)

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1) = \Delta H_1 + \Delta C_p \Delta T$$